

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-025903

(43)Date of publication of application : 29.01.1999

(51)Int.Cl.

H01J 49/04

G01N 27/62

H01J 49/12

(21)Application number : 09-179975

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL

(22)Date of filing : 04.07.1997

(72)Inventor : TAO HIROAKI  
TOMINAGA MAMORU

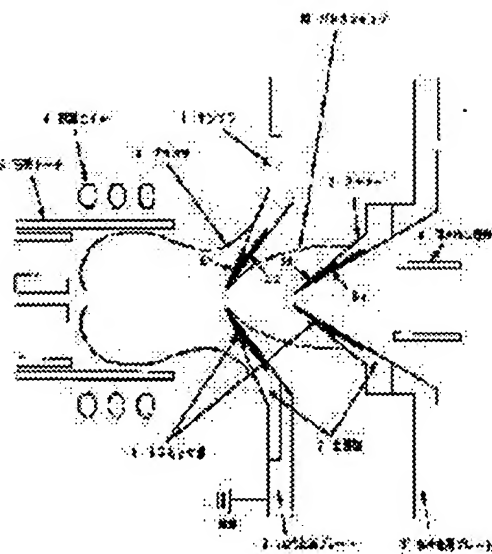
## (54) METAL-CERAMIC COMPOSITE SMPLER AND SKIMMER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress secondary emission and generation of a boundary layer by making a part near the orifice (hole of a center part) of a sampler and skimmer for guiding ions generated by a plasma to a mass spectrometer of ceramic and other parts of metal.

SOLUTION: A sampler 1 and a skimmer 2 are installed to water cooled metallic plates 3 and 3' and arranged between a quartz torch 5 having an induction coil 4 wound therein and a lead electrode 6. The sampler 1 and the skimmer 2 are respectively composed of a metallic part 7 and a ceramic part 8, and a metallic material for the metallic part 7 is used such as nickel, copper, aluminum, platinum or the like and, a ceramic material for the ceramic part 8 is used such as high heat

resistance temperature alumina, zirconia, magnesia or the like. By utilizing in combination the characteristic of the metal as a good heat and electric conductor and the characteristic of the ceramic as an electric insulator having a higher heat resistance than the metal, the occurrence of secondary emission and the generation of a boundary layer are suppressed.



## LEGAL STATUS

|   |            |
|---|------------|
| [Date of request for examination]   | 04.07.1997 |
| [Date of sending the examiner's decision of rejection]  | 01.04.2003 |
| [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] |            |
| [Date of final disposal for application]  |            |
| [Patent number]   | 3521218    |
| [Date of registration]  | 20.02.2004 |
| [Number of appeal against examiner's decision of rejection]   | 2003-07517 |
| [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  | 01.05.2003 |
| [Date of extinction of right]   |            |

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-25903

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 J 49/04

H 0 1 J 49/04

G 0 1 N 27/62

G 0 1 N 27/62

G

H 0 1 J 49/12

H 0 1 J 49/12

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-179975

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月4日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 田尾 博明

茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院

資源環境技術総合研究所内

(72) 発明者 富永 衛

茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院

資源環境技術総合研究所内

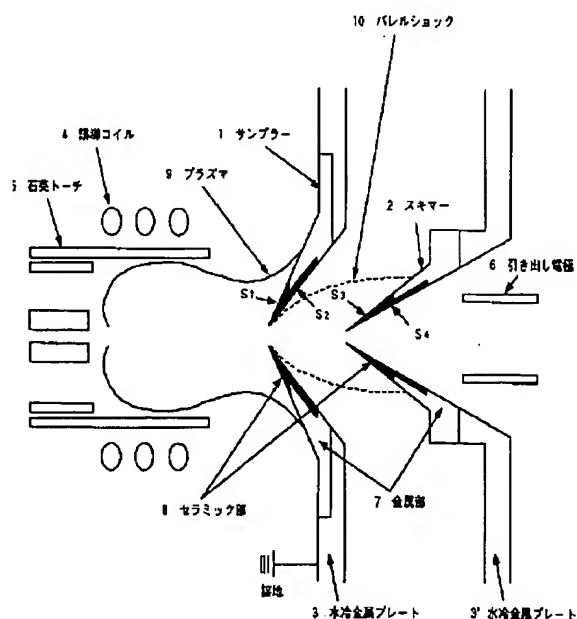
(74) 指定代理人 工業技術院資源環境技術総合研究所長

(54) 【発明の名称】 金属-セラミック複合サンプラー及びスキマー

(57) 【要約】

【課題】 プラズマをイオン化源とする質量分析法において、分析感度の低下やスペクトル干渉の原因となっている低温の境界層の生成を抑制し、スパッタリングや二価イオン生成の原因となっている二次放電を抑制するためのサンプラー及びスキマーを得る。

【解決手段】 サンプラー1とスキマー2のオリフィス(中心部の穴)の近接部分をセラミック製とすることにより放電を防止するとともに耐熱性を高め、その他の部分を金属製とすることによりプラズマを接地する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマで生成したイオンを質量分析計に導くためのサンプラーとスキマーのオリフィス（中心部の穴）の近接部分をセラミック製とし、その他の部分を金属製としたことを特徴とする金属-セラミック複合サンプラー及びスキマー。

【請求項2】 プラズマで生成したイオンを質量分析計に導くための金属製サンプラーと金属製スキマーのオリフィス（中心部の穴）の近接部分をセラミック製の膜で被覆したことを特徴とする金属-セラミック複合サンプラー及びスキマー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）、グロー放電質量分析法（GD-MS）、マイクロ波誘導プラズマ質量分析法（MIP-MS）等のプラズマをイオン化源とする質量分析法において、感度低下やスペクトル干渉の原因となる低温の境界層の生成を抑制したり、スパッタリングや二価イオン生成の原因となる二次放電を抑制して、プラズマで生成したイオンを質量分析計に導くための製品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、大気圧のプラズマで生成したイオンを高真空の質量分析計に導くためには、中心部に穴のあいた金属製のサンプラーやスキマーが使用されていた。このとき、プラズマの温度は高温（例えばICPでは5000～7000K）になるため、プラズマにさらされるとほとんど全ての材質は熔融し変形してしまう。このため、熱伝導を利用してサンプラーやスキマーの一部を冷却することにより熔融や変形を防いできた。従って熱伝導度が高い金属が用いられてきた。又、サンプラーやスキマーを接地するためにも金属製であることが必要であった。

## 【発明が解決しようとする課題】

【0003】誘導結合プラズマ（ICP）においては、誘導コイルとプラズマは誘導結合しているだけでなく、容量的にも結合しているため、コイル上の高周波電位がプラズマに伝わる。プラズマの電位が正のときには陽イオンがサンプラーやスキマーに流れ込み、プラズマの電位が負のときには電子がサンプラーやスキマーに流れ込むが、イオンと電子の移動速度の差により、平均の直流電位（プラズマ電位）が残る。プラズマに伝えられた高周波電位はピーク間で200Vにも達するためプラズマとサンプラーやプラズマとスキマーの間でアーク放電が起こる。この放電を二次放電と言うが、二次放電が起こると以下のような問題を生ずる。1）放電からの光によりバックグラウンドシグナルが増加し、検出限界が悪くなる。2）サンプラーやスキマーがスパッタリングされてその寿命が著しく短くなったり、サンプラーやスキマーを形成している元素の分析ができなくなる。3）イオン

の運動エネルギーやその分布幅が大きくなるため、質量分析計の分解能の低下と感度の低下を招く。4）二価イオンが生成しやすく、スペクトル干渉が大きくなる。

5）ICPの条件を変える度にプラズマ電位が変動し、イオンの運動エネルギーが変わるためイオンレンズの再調整が必要となる。なお、上記の1）及び2）の問題は、プラズマをイオン源とする質量分析法だけの問題ではなく、プラズマをサンプラーから減圧領域に引き込んで、その領域での原子発光を利用する原子発光分析法においても問題となっている。

【0004】又、冷却されたサンプラーやスキマーを高温のプラズマ中に置くと、サンプラーやスキマーに近接した領域のプラズマが冷やされて、温度の低い境界層ができる。境界層の内部では、イオンと電子の再結合やイオンと分子の反応等が起こっており、感度の低下やスペクトル干渉の原因ともなっている。

【0005】二次放電を抑える方法としては、従来、誘導コイルの中央部を接地してコイルの半分を正に残り半分を負にして差し引きゼロとする中間タップ方式と、コイルのサンプラーに近い側を接地する逆接地方式が開発されている。又、内側のコイルが外側のコイルの高周波電位をシールドするマルチレイヤーコイル方式や、コイルと石英トーチの間にシールド板と呼ばれる金属筒を挿入してコイルを遮蔽するシールド方式が用いられているが、完全にシールドしてしまうとプラズマが点灯しにくくなったり、イオン化電位の高い元素の感度が低下するといった問題があった。境界層の生成を抑制するためには、サンプラーやスキマーのオリフィスの径を大きくする方法が採用されているが、大きくすると真空度が低下したり、装置を小型化できないといった問題があった。更に、プラズマガスとしてアルゴンの代わりにヘリウムガスを用いると、吸引量が大きくなりすぎてヘリウム以外の外部の空気を吸い込むため、イオンと空気の反応が起こりやすくなり感度の低下を招くといった問題もあった。本発明は、熱と電気の良い導体である金属の特性と、電気の絶縁体であり金属よりも高温に耐えうるセラミックの特性を複合して利用することにより、二次放電と境界層の生成を抑制する製品を得ることを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明においては、サンプラーとスキマーのオリフィスの近接部分がセラミックから成り、その他の部分が金属から成る金属-セラミック複合サンプラー及びスキマーを開発した。又、これと同様の効果を持つように、金属製サンプラーと金属製スキマーのオリフィスの近接部分にセラミック製の被膜を形成させた。

## 【作用】

【0007】上記のように構成されたサンプラーとスキマーにおいて、金属部はプラズマの外周部と接触して電

気的な導通をとることによりプラズマのアースをとる働きと、熱の伝導度が大きい特性を活かして低温を効率よくセラミック部に伝える働きをする。セラミック部は電気の絶縁体であるためプラズマ中に置かれてもイオンや電子が流れ込まないため二次放電を防止する働きをする。又、セラミックの熱の伝導度は金属に比べて小さいため、金属である場合に比べて高温になっており、従って低温の境界層の生成を抑制する働きがある。このためオリフィス径を小さくしても境界層の影響が出にくくなる。オリフィス径を小さくできれば、イオン源であるプラズマを小さくすることも可能となり、又真空度を保つためのポンプ類も小型化できるため、プラズマ質量分析装置全体の小型化に役立つ。

#### 【発明の実施の形態】

【0008】本発明の実施の形態を実施例に基づき図面を参照にして説明する。図1は本発明の金属-セラミック複合サンプラーとスキマーをICP-MSで用いるときの配置図である。本発明のサンプラー1とスキマー2は水冷金属プレート3、3'に装着されて、誘導コイル4が巻装された石英トーチ5と引き出し電極6の間に配置される。サンプラー1及びスキマー2は、夫々金属部7とセラミック部8とから構成される。サンプラー1やスキマー2の金属部7の金属材料としては、ニッケル、銅、アルミニウム、白金等がよく用いられるが、熱伝導度が大きく電気の良導体であれば他の金属も使用できる。セラミック部8のセラミック材料としては耐熱温度の高いアルミナ、ジルコニア、マグネシア等を使用することができるが、耐熱温度と電気の絶縁性に優れていれば他のセラミック材料を用いてもよい。金属部7とセラミック部8はアルミナ、ジルコニア、マグネシア等のセラミック製の接着剤で接着する。このとき、サンプラー1のプラズマ9側のセラミック部8の面積S1を小さくすることにより、セラミック部8外周の金属部7とプラズマ9が十分に接触してアースがとれるようにする。一方、サンプラー1の内側（バレルショック10側）のセラミック部8の面積S2を大きくすることにより、絶縁性の領域を広くして二次放電を防ぐ。仮に二次放電が起こっても金属部7とバレルショック10の間で起こるため、サンプラー1のオリフィスからは遠く離れた領域での事象となりスキマー2でその影響を除くことができる。サンプラー1と同様の理由により、スキマー2のバレルショック10側のセラミック部8の面積S3を小さくすることにより、セラミック部8外周の金属部7とバレルショック10で囲まれた領域が十分に接触してアースがとれるようにする。一方、スキマー2の内側（バレルショック10と反対側）のセラミック部8の面積S4を大きくすることにより、絶縁性の領域を広くしてこの部分での二次放電を防ぐ。

【0009】図2は本発明のサンプラーの別の実施例の概略図であり、金属製サンプラー11をセラミック製の

膜12で被覆したものである。従来使用されてきた金属製サンプラーの表面層を物理的に研磨したり、化学的に酸等でエッチングして除いた後、耐熱温度の高いアルミナ、ジルコニア、マグネシア等のセラミック製接着剤を塗布して乾燥、焼成させた後、研磨して鋭利にしたものである。上記と同じ理由により、セラミック製の膜12のプラズマ側における塗布面積S5を小さくし、内側（バレルショック側）の面積S6を大きくしてある。スキマーも同様に作製する。又、被膜方法として、ケミカルベーパーデポジション（CVD）法等の薄膜製造技術により金属表面にセラミックと同等の絶縁性や耐熱性を有する酸化膜や窒化膜を形成させてもよい。

#### 【発明の効果】

【0010】以上説明したように本発明の金属-セラミック複合サンプラー及びスキマーは、熱と電気の良い導体である金属の特性と、電気の絶縁体であり金属よりも耐熱性が高いセラミックの特性を併せて利用することにより、プラズマ質量分析法で大きな問題となっている、二次放電と境界層の生成を抑制することを可能とする。これにより分析感度や分解能を向上させ、干渉を抑制し、サンプラーやスキマーの寿命を延ばす効果がある。又、境界層の生成が抑制されるため、サンプラーやスキマーのオリフィスを小さくすることが可能となり、このことがイオン源であるプラズマを小さくし、又真空度を保つためのポンプ類の小型化を可能とするため、プラズマ質量分析装置全体の小型化に役立つ。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の金属-セラミック複合サンプラーとスキマー、並びにそれらをICP-MSで用いるときの配置を示す図である。

【図2】本発明の金属-セラミック複合サンプラーの別の実施例の概略を示す図である。

#### 【符号の説明】

1. サンプラー
2. スキマー
3. 水冷金属プレート
- 3'. 水冷金属プレート
4. 誘導コイル
5. 石英トーチ
6. 引き出し電極
7. 金属部
8. セラミック部
9. プラズマ
10. バレルショック
11. 金属製サンプラー
12. セラミック製被膜
13. 水冷金属プレート
- S1. サンプラー1のセラミック部8のプラズマ側の面積
- S2. サンプラー1のセラミック部8のバレルショック

5

6

側の面積

S3. スキマー2のセラミック部8のバレルショック側の面積  
 の面積

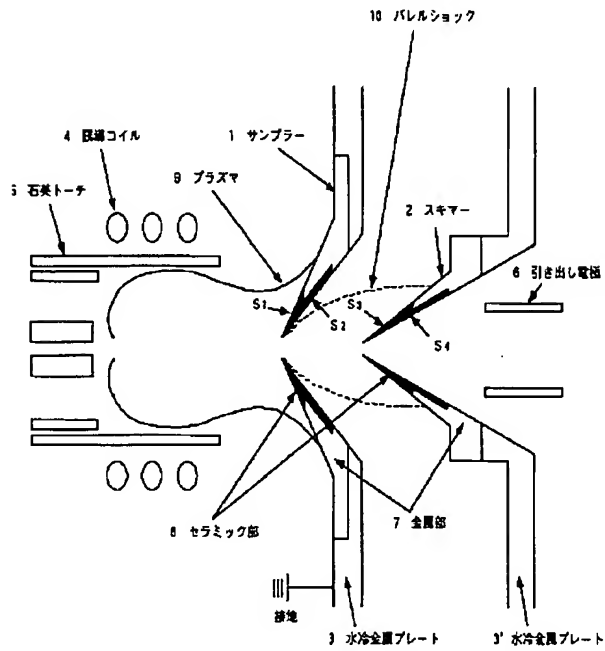
S4. スキマー2のセラミック部8のバレルショックと

反対側の面積

S5. セラミック製被膜12のプラズマ側の面積

S6. セラミック製被膜12のバレルショック側の面積

【図1】



【図2】

